

学校编码: 10384

分类号_____ 密级_____

学号: 20520101151589

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

新型氧代乙二胺四乙酸稀土配合物的合成、表
征和催化性能研究

Synthesis, Characterization and Catalytic Properties of Novel
di[ethylenediaminetetraacetato bis(N-oxido)] Lanthanides

江雪

指导教师姓名: 周朝晖 教授

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2013 年 5 月

论文答辩时间: 2013 年 6 月

学位授予日期: 2013 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2013 年 6 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（周朝晖教授）课题（组）的研究成果，获得（周朝晖教授）课题（组）经费或实验室的资助，在（周朝晖教授）实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博士论文摘要库

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

| | |
|---------------|-----|
| 缩写..... | I |
| 摘要..... | II |
| Abstract..... | III |

第一章 绪论

| | |
|---------------------------|---|
| 1.1 均相催化反应中稀土过氧的研究..... | 1 |
| 1.2 多相催化反应中稀土过氧的研究..... | 2 |
| 1.3 稀土过氧物种的研究..... | 3 |
| 1.4 乙二胺四乙酸与金属配位的研究概况..... | 5 |
| 1.5 选题依据和合成思想..... | 8 |

第二章 实验方法和条件

| | |
|----------------------------|----|
| 2.1 实验方法..... | 9 |
| 2.2 实验试剂和仪器..... | 9 |
| 2.2.1 实验试剂..... | 9 |
| 2.2.2 表征方法..... | 9 |
| 2.3 X-射线单晶结构分析..... | 10 |
| 2.4 羟羧酸配体的结构、性质与用途..... | 10 |
| 2.4.1 乙二胺四乙酸..... | 10 |
| 2.4.2 N, N'-二羟基乙二胺四乙酸..... | 11 |

第三章 N, N'-二氧代乙二胺四乙酸镧(III)、铈(III)、镨(III)、钕(III)、钐(III)配合物的合成、表征和催化性能研究

| | |
|---|----|
| 3.1 N, N'-二氧代乙二胺四乙酸镧(III)配合物的合成..... | 12 |
| 3.1.1 配合物 $K_5[La(edtaO_2)_2] \cdot 12H_2O$ (1)的合成..... | 12 |
| 3.1.2 配合物 $Ba_3[La(edtaO_2)_2(OH)] \cdot 18H_2O$ (2)的合成..... | 13 |

| | |
|---|----|
| 3.1.3 配合物 $\text{Ca}_3[\text{La}(\text{edtaO}_2)_2(\text{OH})]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (3)的合成 | 13 |
| 3.2 N,N'-二氧代乙二胺四乙酸铈(III)、镨(III)、钕(III)、钐(III)配合物的合成 | 14 |
| 3.2.1 配合物 $\text{K}_5[\text{Ce}(\text{edtaO}_2)_2]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (4)的合成 | 14 |
| 3.2.2 配合物 $\text{K}_5[\text{Pr}(\text{edtaO}_2)_2]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (5)的合成 | 14 |
| 3.2.3 配合物 $\text{K}_5[\text{Nd}(\text{edtaO}_2)_2]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (6)的合成 | 14 |
| 3.2.4 配合物 $\text{K}_5[\text{Gd}(\text{edtaO}_2)_2]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (7)的合成 | 15 |
| 3.3 N,N'-二氧代乙二胺四乙酸镧(III)、铈(III)、镨(III)、钕(III)、钐(III)配合物的谱学分析、热分析及结构讨论 | 15 |
| 3.3.1 配合物的红外光谱(IR) | 15 |
| 3.3.2 配合物的热分析 | 16 |
| 3.3.3 配合物的核磁分析 | 18 |
| 3.3.4 配合物的结构分析 | 21 |
| 3.4 N,N'-二氧代乙二胺四乙酸镧(III)配合物的催化性能研究 | 27 |
| 3.4.1 实验步骤 | 28 |
| 3.4.2 结果讨论 | 28 |
| 3.5 N,N'-二氧代乙二胺四乙酸镧(III)配合物的合成和催化性能讨论 | 30 |
| 本章小结 | 32 |

第四章 结果与讨论

| | |
|-----------------|----|
| 4.1 红外光谱的研究 | 34 |
| 4.2 配合物的键长比较和讨论 | 35 |
| 4.3 本文主要研究成果 | 35 |

| | |
|------|----|
| 附录 1 | 38 |
| 附录 2 | 46 |
| 参考文献 | 47 |
| 致 谢 | 56 |

Table of Contents

| | |
|-------------------------|-----|
| Abbreviation..... | I |
| Abstract (Chinese)..... | II |
| Abstract (English)..... | III |

Chapter One: Introduction

| | |
|---|---|
| 1.1 Brief introduction of lanthanide-hydrogen peroxide in the homogeneous catalysis reaction | 1 |
| 1.2 Brief introduction of lanthanide-hydrogen peroxide in the Heterogeneous catalysis reaction..... | 2 |
| 1.3 Previous studies on the kind of peroxo lanthanides complexes..... | 3 |
| 1.4 The studies overview of ethylenediaminetetraacetic acid coordinated with metals | 5 |
| 1.5 The basis and our main ideas in this thesis..... | 8 |

Chapter Two: Experimental section

| | |
|--|----|
| 2.1 Experimental method..... | 9 |
| 2.2 Experimental reagents and equipments..... | 9 |
| 2.2.1 Experimental reagents..... | 9 |
| 2.2.2 Experimental equipments..... | 9 |
| 2.3 X-ray diffraction analysis..... | 10 |
| 2.4 Structures, nature and usage of organic ligands used in the experiments..... | 10 |
| 2.4.1 Ethelnediaminetetraacetic acid..... | 10 |
| 2.4.2 N, N'-dihydroxy ethylenediaminetetraacetic acid..... | 11 |

Chapter Three: Synthesis, structural characterization and other studies of di-[ethylenediaminetetraacetato bis(N-oxido)] lanthanides

| | |
|--|-----------|
| 3.1 Synthesis of di-[ethylenediaminetetraacetato bis(N-oxido)] lanthanum(III).. | 12 |
| 3.1.1 Synthesis of $K_5[La(edtaO_2)_2] \cdot 12H_2O$ (1) | 12 |
| 3.1.2 Synthesis of $Ba_3[La(edtaO_2)_2(OH)] \cdot 18H_2O$ (2) | 13 |
| 3.1.2 Synthesis of $Ca_3[La(edtaO_2)_2(OH)] \cdot 11H_2O$ (3) | 13 |
| 3.2 Synthesis of di-[ethylenediaminetetraacetato bis(N-oxido)] Cerium(III), praseodymium(III), Neodymium (III), Gadolinium(III)..... | 14 |
| 3.2.1 Synthesis of $K_5[Ce(edtaO_2)_2] \cdot 12H_2O$ (4) | 14 |
| 3.2.2 Synthesis of $K_5[Pr(edtaO_2)_2] \cdot 12H_2O$ (5) | 14 |
| 3.2.3 Synthesis of $K_5[Nd(edtaO_2)_2] \cdot 12H_2O$ (6) | 14 |
| 3.2.4 Synthesis of $K_5[Gd(edtaO_2)_2] \cdot 10H_2O$ (7) | 15 |
| 3.3 Spectroscopic, structural and synthetic discussion of di-[ethylenediaminetetraacetato bis(N-oxido)] lanthanum(III), Cerium(III), praseodymium(III), Neodymium (III), Gadolinium(III)..... | 15 |
| 3.3.1 Spectroscopic analyses..... | 15 |
| 3.3.2 Thermal analyses..... | 16 |
| 3.3.3 Magnetism analyses..... | 18 |
| 3.3.4 Structural analyses..... | 21 |
| 3.4 Application in catalysis of di-[ethylenediaminetetraacetato bis(N-oxido)] lanthanides(III)..... | 27 |
| 3.4.1 Experimental section..... | 28 |
| 3.4.2 Discussion of Results..... | 28 |
| 3.5 Synthetic discussion..... | 30 |
| Summary of this chapter..... | 32 |

Chapter Four: Results and discussion

| | |
|---|-----------|
| 4.1 IR spectra analyses..... | 34 |
| 4.2 Structural analyses..... | 35 |
| 4.3 The main results in this thesis..... | 35 |

| | |
|---------------------------|----|
| Appendix 1 | 38 |
| Appendix 2 | 46 |
| References | 47 |
| Acknowledges | 56 |

厦门大学博士论文摘要库

文中使用的缩写和代码

| 配合物 | 缩写 | 代码 |
|--|---------------------|----------|
| 乙二胺四乙酸 | $H_4\text{edta}$ | |
| N, N'-二羟基乙二胺四乙酸 | $H_4\text{edtaO}_2$ | |
| $K_5[\text{La}(\text{edtaO}_2)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | | 1 |
| $\text{Ba}_3[\text{La}(\text{edtaO}_2)_2(\text{OH})] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ | | 2 |
| $\text{Ca}_3[\text{La}(\text{edtaO}_2)_2(\text{OH})] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ | | 3 |
| $K_5[\text{Ce}(\text{edtaO}_2)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | | 4 |
| $K_5[\text{Pr}(\text{edtaO}_2)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | | 5 |
| $K_5[\text{Nd}(\text{edtaO}_2)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | | 6 |
| $K_5[\text{Gd}(\text{edtaO}_2)_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ | | 7 |

摘 要

过氧稀土化合物在催化反应中有重要的应用价值, 可以催化烯烃的环氧化, 苯环的羟基化。但是文献中所报道的过氧稀土化合物并不多且在常温下不稳定容易分解, 关于过氧稀土化合物形成的机理也不甚了解。本文介绍了在 N, N'-二氧代乙二胺四乙酸稀土的合成过程中转移和捕获过氧基团。选择螯合性好的乙二胺四乙酸作为原料, 加入过量的过氧化氢, 稀土金属为金属源, 从合成化学的角度出发, 合成、表征和热分析了一系列新型氧代乙二胺四乙酸稀土配合物 **1-7**: $K_5[La(edtaO_2)_2] \cdot 12H_2O$ (**1**)、 $Ba_3[La(edtaO_2)_2(OH)] \cdot 18H_2O$ (**2**)、 $Ca_3[La(edtaO_2)_2(OH)] \cdot 11H_2O$ (**3**)、 $K_5[Ce(edtaO_2)_2] \cdot 12H_2O$ (**4**)、 $K_5[Pr(edtaO_2)_2] \cdot 12H_2O$ (**5**)、 $K_5[Nd(edtaO_2)_2] \cdot 12H_2O$ (**6**)、 $K_5[Gd(edtaO_2)_2] \cdot 10H_2O$ (**7**)。并且探索了配合物 **1** 在催化氧化吡啶制备 N-氧化吡啶的应用, 讨论了反应温度, 催化剂用量和反应时间对催化反应的影响, 最后得出最佳反应条件是反应温度为 70°C, 催化剂的用量为反应物的 0.67mM%, 反应时间为 24h, 反应产率能达到 96%, 使用配合物 **1** 催化氧化吡啶制备 N-氧化吡啶产率高且无副反应。

现将本文主要研究结果总结如下:

配合物 **1-7** 是 N, N'-二羟基乙二胺四乙酸与镧(III)、铈(III)、镨(III)、钕(III)、钐(III)配位得到的配合物。中心金属同为八配位的扭曲的反式四方体构型, 这七种配合物主体结构相同都是一个稀土阳离子与两个 $[edtaO_2]^{4-}$ 阴离子基团配位, 配体 $[edtaO_2]^{4-}$ 是四齿配体, 分别是两个 N 原子上的 O 和两个羧基氧与稀土配位, 配合物 **1**, **4-7** 中 K 作为阳离子, 配合物 **2** 中 Ba 作为阳离子, 配合物 **3** 中 Ca 作为阳离子。

关键词: 稀土; 过氧化氢; 乙二胺四乙酸; N-吡啶氧化物; 催化剂

Abstract

Peroxo lanthanides are important in the process of catalytic reaction like hydroxylations of benzene and selective oxidation of low alkane. There are also a few lanthanide complexes containing μ - η^2 : η^2 -peroxo bridge with suitable heteroligand environments. The conversions are unknown for the peroxo group. This is probably due to the instability of the system and the slow formation of the anions. However, more details of isolation of the peroxo lanthanides are limited in monomeric form. In this paper, ethylenediaminetetraacetic acid was chosen as raw materials, insertions of peroxo groups to ethylenediaminetetraacetato lanthanides result in the formation of water-soluble N-oxido ethylenediaminetetraacetato lanthanides **1-7**: $\text{K}_5[\text{La}(\text{edtaO}_2)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $\text{Ba}_3[\text{La}(\text{edtaO}_2)_2(\text{OH})] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (**2**), $\text{Ca}_3[\text{La}(\text{edtaO}_2)_2(\text{OH})] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (**3**), $\text{K}_5[\text{Ce}(\text{edtaO}_2)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**4**), $\text{K}_5[\text{Pr}(\text{edtaO}_2)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**5**), $\text{K}_5[\text{Nd}(\text{edtaO}_2)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**6**), $\text{K}_5[\text{Gd}(\text{edtaO}_2)_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**7**). The complexes are isomorphous and characterized by TG, IR, NMR and X-ray structural analyses. We also explore the application of the complexes in the catalytic oxidation of the pyridine N-oxide of the pyridine. In order to find suitable conditions for catalytic oxidation of pyridine, various parameters, such as amount of catalyst **1**, reaction time and temperature have been taken into considerations. The optimal molar ratio of catalyst $\text{K}_5[\text{La}(\text{edtaO}_2)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**1**) was 0.67 % (0.1 g) with respect to pyridine, and the molar ratio of pyridine to H_2O_2 was 1: 4 at 70 °C for 24 hours. **1** showed a significant catalytic activity for the oxidation of pyridine with 96%.

The main results are summarized as follows:

An addition of peroxo group into less soluble edta lanthanides forms water-soluble di[ethylenediaminetetraacetato bis(N-oxido)] lanthanides **1-7**. The central metals are the same as octa-coordinated by two quadridentate N-oxido edta ligands, resulting in a distorted anti-tetragonal prism. Both the $[\text{edtaO}_2]^{4-}$ anion serves as a tetradentate ligand to coordinate with La (III), Ce (III), Pr (III), Nd (III), Gd (III) ions via the two N-oxide atoms and two carboxy groups, while the other carboxy groups do not participate in the coordination to the same metal ion.

Keywords: Lanthanide; Ethylenediaminetetraacetate; N-oxide; Hydrogen peroxide;
Catalysis

厦门大学博士论文摘要库

厦门大学博硕士论文摘要库

第一章 绪论

稀土就是化学元素周期表中镧系元素——镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钷(Pm)、钐(Sm)、铕(Eu)、钆(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy)、钬(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)、镥(Lu), 以及与镧系的15个元素密切相关的元素——钇(Y)共16种元素, 称为稀土元素。稀土元素由于类似的外层电子结构而表现出了相似的物理化学性质^[1]。稀土材料作为发光材料、磁性材料、超导材料、催化剂、高性能陶瓷等在功能材料的各个领域得到广泛的应用^[2-24]。稀土材料作为催化剂在石油化工, 化石燃料催化燃烧、机动车尾气的催化净化, 有毒有害废气的治理, 化工、固体氧化物燃料电池及移动制氢等方面有广泛的应用^[25-38]。

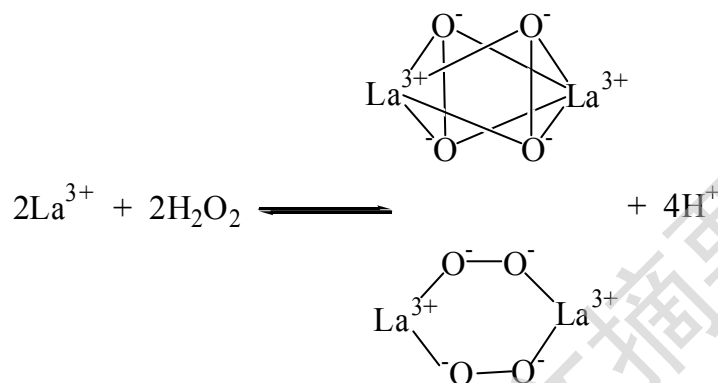
1.1 均相催化反应中稀土过氧的研究

稀土的特殊电子结构是其光、电、磁等功能性质的基础。稀土元素具有未充满电子的 4f 轨道和镧系收缩等特征, 表现出独特化学性能。由于原子结构的特殊性, 稀土元素的各原子极易与其它元素的原子形成化合物。这些化合物中根据稀土元素的原子显示不同的化合价, 而其物理化学性质也不同, 用途也不同。

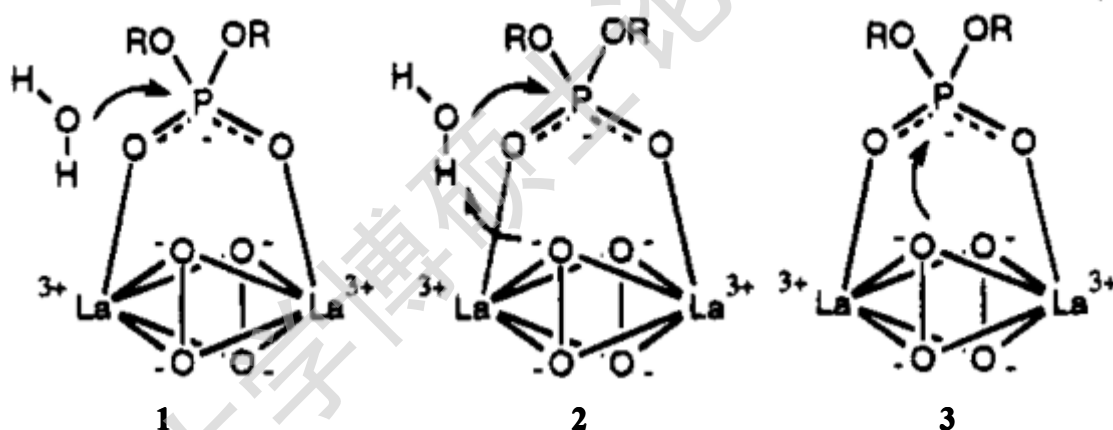
在均相反应中含有稀土的多金属氧酸盐可以催化氧化乙醇、苯的羟基化和低碳烷烃的选择氧化反应, 反应以过氧化氢为氧化剂^[39-44]。2013年, Song Y. F. 课题组^[42]合成含有镧的多金属氧酸盐 $\text{DA}_{11}[\text{La}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]$ (DA = 十烷基三甲基铵) 作为催化剂, 过氧化氢作为氧化剂, 催化烯烃生成相应的环烷烃, 产率最高可以达到99 %; 催化苯硫醚生成相应的亚砷, 产率均在80 %, 并且 $\text{DA}_{11}[\text{La}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]$ 容易回收可反复利用, 效率高。1997年, Shiozaki R.^[46]等人合成Cetyl-LnW₁₀ (Ln: La-Yb) 作为催化剂, 过氧化氢作为氧化剂, 催化 2-辛醇生成 2-辛酮, 产率可以达到60 %; 催化苯甲醇生成苯甲醛, 产率可以达到90 %, 在这些反应当中起催化作用的是含有 $\eta^2\text{-O}_2$ 键的过渡金属过氧物种, 虽然稀土元素并不是催化中心但是对过渡金属过氧物种的形成有一定的影响作用^[45], 至于其机理还不明确, Shiozaki R.^[46]等人认为是稀土元素的4fⁿ 电子的作用, 4f 轨道的存在可以增强电子的流动, 提高催化剂的活性。

稀土和过氧化氢也可以催化RNA^[47]和磷酸二酯^[48-49]的水解, 是一种很好的分解磷酸二酯的催化剂, 一方面是因为稀土的4f 轨道的亲电子性可以接收磷酸二酯中 P-O⁻ 的电子, 另一方面是认为催化水解反应中间物种 $[\text{La}(\text{O}-\text{O})_x\text{La}]$ 的亲

核性可以进攻磷酸二酯的 P=O 基团。推断稀土与过氧化氢的反应如下 (Scheme 1), 过氧化氢与稀土生成含有 $\eta^2\text{-O}_2$ 过氧桥的过物种作为活性中间体催化反应, 在反应过程中, 过氧化氢形成 O^--O^- 键连接两个稀土阳离子 (1), 使得磷酸二酯中的 P 可以与稀土配位, 然后 O^--O^- 键作为亲核催化剂进攻 P=O (2)。



Scheme 1 The formation of the $[\text{La}(\text{O}-\text{O})_2\text{La}]$



Scheme 2 The mechanistic analysis of the $\text{Ln}(\text{III})$ -peroxide system for hydrolyzing phosphate diesters.

1.2 多相催化反应中稀土过氧的研究

在多相催化反应体系中, 分子氧 (O_2) 通常并不直接参与反应, 在反应中扮演了关键角色的是分子氧被活化后在表面形成的某种或某类氧物种 (如原子氧或 O^\cdot , O_2^\cdot , O_2^{2-}), 即分子氧的吸附和解离是反应中的必经步骤^[50-51]。氧在催化剂表面上的吸附形式多样, 有分子形式吸附, 也有解离吸附。在实际的催化反应体系中氧的主要存在形式有以下几种: 电中性的氧分子物种 $\text{O}_{2(\text{ads})}$ 和带负电荷的氧物种 O_2^\cdot , O_2^{2-} , O^\cdot 和 O^{2-} 。分子氧在表面吸附后, 催化剂体相的富余电子可以通过表面连续转移到氧原子, 增加一个电子形成超氧 O_2^\cdot ; 增加两个电子形成过氧 O_2^{2-} ,

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库